

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001年9月7日 (07.09.2001)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/64784 A1

- (51) 国際特許分類: C08L 23/16, 53/00, C08J 9/00 (72) 発明者; および  
(21) 国際出願番号: PCT/JP01/01566 (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 森川明彦  
(22) 国際出願日: 2001年3月1日 (01.03.2001) (MORIKAWA, Akihiko) [JP/JP]. 鼎健太郎 (KANAE,  
(25) 国際出願の言語: 日本語 Kentarou) [JP/JP]. 中西英雄 (NAKANISHI, Hideo)  
(26) 国際公開の言語: 日本語 [JP/JP]. 前田 稔 (MAEDA, Minoru) [JP/JP]; 〒  
(30) 優先権データ: 特願2000-56554 2000年3月1日 (01.03.2000) JP 104-8410 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ジェイ エスアール株式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒  
(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, 104-8410 東京都中央区築地二丁目11番24号 Tokyo  
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, (JP).  
DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU,

[続葉有]

(54) Title: THERMOPLASTIC ELASTOMER COMPOSITION, FOAM MADE FROM THE SAME, AND PROCESS FOR PRODUCING FOAM

(54) 発明の名称: 熱可塑性エラストマー組成物並びにこれを用いた発泡体及び発泡体の製造方法



(57) Abstract: A thermoplastic elastomer composition which has a three-dimensional network structure not attributable to chemical crosslinking and is excellent in elastic recovery and flexibility; and a foam which has a high percentage of closed cells, has an even cell shape, and is excellent in elastic recovery, flexibility, and surface appearance. The thermoplastic elastomer composition is obtained by mixing (1) an EPDM, (2) a crystalline polyethylene resin, (3) a block copolymer comprising a crystalline ethylene polymer block and a block with which the EPDM is more compatible than the crystalline polyethylene resin, and an antioxidant in a given proportion and melt-kneading the mixture with a pressure kneader. The foam is obtained by adding both 1 part by weight of a wetting agent and a foaming agent to 100 parts by weight of the thermoplastic elastomer composition, mixing them with stirring, and then extrusion-foaming the resultant mixture.

[続葉有]

WO 01/64784 A1



LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL,  
PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ,  
UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

添付公開 類:  
— 国際調査報告書

- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

本発明は、化学架橋によらない3次元網目構造を有し、優れた弾性回復性及び柔軟性を有する熱可塑性エラストマー組成物、及び、独立気泡性が高く、発泡気泡形状が均一であり、弾性回復性に優れ、柔軟性に富み、表面外観に優れた発泡体およびその製造方法に関する。本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、EPDM (1)、結晶性ポリエチレン系樹脂 (2)、結晶性エチレン系重合体ブロックを備え、且つ結晶性ポリエチレン系樹脂に対するよりもEPDMに対する相溶性が高いブロックを備えるブロック共重合体 (3) 及び老化防止剤を所定の割合で混合し、加圧型ニーダーにて熔融混練りを行って得る。更に、この熱可塑性エラストマー組成物100質量部に対して湿潤剤1質量部、及び発泡剤を添加して攪拌混合した後、押出發泡させて本発明の発泡体を得る。

## 明 細 書

熱可塑性エラストマー組成物並びにこれを用いた発泡体及び発泡体の製造方法

## 5 技術分野

本発明は、熱可塑性エラストマー組成物並びにこれを用いた発泡体及び発泡体の製造方法に関する。更に詳しくは、化学架橋によらない3次元網目構造を有し、優れた弾性回復性及び柔軟性を有する熱可塑性エラストマー組成物に関する。また、この熱可塑性エラストマー組成物から形成され、均一に発泡しており、独立気泡性が高く、発泡気泡の形状及び大きさが均一であり、弾性回復性及び柔軟性に優れ、更には、表面外観に優れた発泡体及びこの発泡体の製造方法に関する。本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、自動車内装部品、自動車外装部品、弱電部品、その他の工業部品、建材、スポーツ用品等に好適に利用することができる。また、本発明の発泡体は、自動車用ウェザーストリップ、電化製品用防振材等

10

15

## 背景技術

近年、自動車等のウェザーストリップや、家電製品や、情報機器等の振動及び騒音に対する緩衝材等として発泡成形体が広く要求されている。中でも、簡便に成形でき、且つ発泡体を得ることのできる熱可塑性エラストマー組成物が必要とされている。このような熱可塑性エラストマーとして、動的架橋熱可塑性エラストマーが挙げられる。このようなエラストマー（例えば、特開平6-73222号公報等）から得られる発泡体は、それ以前より知られる発泡体と比較して柔軟性は良好である。

20

しかし、このエラストマー中に含有される架橋ゴム成分は均一に発泡させることができない。即ち、結晶性ポリオレフィン部分のみ、均一に発泡するため荒れた気泡構造となる。更に、発泡体表面においてガス抜けが起こるため、外表面を平滑に保つことができず、外観に劣る。この他、このエラストマーは臭気及び変色を十分に防止することができず、また、製造プロセスが複雑であること、使用

25

できる架橋剤が高価であることや、使用する架橋剤等による汚染のために用途が限られる等解決すべき課題を多く有する。一方、オレフィン系の非架橋熱可塑性エラストマーは熔融させることで均一に発泡させることができるが、得られる発泡体は、架橋構造を有さないため圧縮による永久歪みが大きいという問題がある。

- 5       本発明は上記問題点を解決するものであり、組成物全体にわたって均一に発泡させることができ、且つ圧縮永久歪みの小さい熱可塑性エラストマー組成物を提供することを目的とする。更に、この熱可塑性エラストマー組成物から得られ、圧縮永久歪みが小さく、独立気泡性が高く、且つ発泡気泡形状が均一であり、架橋剤を用いないため架橋剤による汚染がなく、更には、柔軟性に富み、表面外観  
10       に優れる発泡体およびその製造方法を提供することを目的とする。

#### 発明の開示

- 本発明は、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体中において、結晶性ポリエチレン系樹脂が化学架橋によらない3次元網目構造を構成するという知見、及び、  
15       この3次元網目構造により、化学架橋を有する熱可塑性エラストマーに匹敵する弾性回復性が得られ、且つ、熔融時には結晶性ポリエチレン系樹脂による3次元網目構造は完全熔融するという知見により完成された。

- 請求項1記載の発明の熱可塑性エラストマー組成物は、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体(1)と、結晶性ポリエチレン系樹脂(2)と、を含有し、該エチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体(1)からなるマトリックス中において、該  
20       結晶性ポリエチレン系樹脂(2)が、3次元網目構造を構成していることを特徴とする。

- 上記「エチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体(1)」(以下、単に「EAO系共重合体(1)」ともいう)は、エチレンと、エチレンを除く $\alpha$ -オレフィンを主成分とする共重合体である。このEAO共重合体に含まれるエチレンと $\alpha$ -オレフィンの合計を100モル%とした場合に、エチレン含有量は50~90モル%であることが好ましい。エチレン含有量が90モル%を超えて含有されると柔軟性が不足し易く、一方、50モル%未満であると機械的強度が不足し易く好ましくない。
- 25

このEAO系共重合体(1)としては、エチレン・プロピレン共重合体の他、請求項2に示すように、エチレン・プロピレン・非共役ジエン三元共重合体、エチレン・ブテン-1共重合体、エチレン・ブテン-1・非共役ジエン三元共重合体、エチレン・オクテン共重合体、エチレン・オクテン・非共役ジエン三元共重合体のようなオレフィンを主成分とする弾性共重合体を用いることができる。これらは2種以上を混合して用いることができる。また、EAO系共重合体(1)を構成する非共役ジエンとしては、エチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエン、1,4-ヘキサジエンが好ましい。これらの非共役ジエンは、請求項3に示すように、EAO共重合体のヨウ素価が40以下となる量で存在することが好ましい。

これらのEAO系共重合体(1)のムーニー粘度は10~500ML1+4(100℃)(以下、ムーニー粘度はローター形状L形、予熱時間1分、ローター作動時間4分、試験温度100℃において測定した値である)であることが好ましく、30~400であることがより好ましい。ムーニー粘度が10未満であると機械的強度及び弾性回復性が小さくなり易く、500を超えて大きいと結晶性ポリエチレン系樹脂(2)の分散性が低下し易く好ましくない。

上記「結晶性ポリエチレン系樹脂(2)」は、エチレンを主構成成分とし、このエチレン含有量は90~100モル%である。また、請求項4に示すように、この結晶性ポリエチレン系樹脂(2)を、沸騰n-ヘキサンに溶解させた場合に10質量%以上(より好ましくは20質量%以上、通常、95質量%以下)が不溶であることが好ましい。不溶分が10質量%未満であると、得られる熱可塑性エラストマー組成物の機械的強度、成形加工性が損なわれる場合がある。更に、DSCによる結晶の融解ピークが100℃以上であることが好ましい。

この結晶性ポリエチレン系樹脂(2)としては、ポリエチレン、エチレン含有量が90モル%以上であり、プロピレン、ブテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1等の炭素数が3~6である $\alpha$ -オレフィンとの共重合体等を挙げることができる。尚、このうちポリエチレンは、高压法及び低压法のいずれの方法により得られた樹脂であってもよい。これらは2種以上が混合されていてもよい。

請求項5記載の発明の熱可塑性エラストマー組成物は、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体(1)と、結晶性ポリエチレン系樹脂(2)と、上記ブロック共重合体(3)と、を主成分とし、該エチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体(1)からなるマトリックス中において、該結晶性ポリエチレン系樹脂(2)及び該ブ  
5 ロック共重合体(3)が3次元網目構造を形成していることを特徴とする。

上記「エチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体(1)」及び上記「結晶性ポリエチレン系樹脂(2)」は、請求項1記載の発明におけると同様である。また、上記「ブロック共重合体(3)」は、EAO系共重合体(1)と結晶性ポリオレフィン系樹脂(2)を繋ぐことができるため、結晶性ポリエチレン系樹脂(2)及び  
10 ブロック共重合体(3)がEAO系共重合体(1)中において3次元網目構造を形成できると考えられる。

ブロック共重合体(3)の共重合体が備える結晶性エチレン系重合体ブロックとしては、エチレン含有量が50%以上である共重合体及びエチレンの単独重合体を挙げることができる。また、請求項6に示すように、ブロック共重合体  
15 (3)は両末端に結晶性エチレン系重合体ブロックを備えることが好ましい。このように両末端に備えることにより、特に、均一な3次元網目構造を得ることができる。尚、EAO系重合体中に形成されるこの3次元網目構造は、通常、主に結晶性ポリエチレン系樹脂(2)とブロック共重合体(3)からなる。即ち、結晶性ポリエチレン系樹脂(2)及びブロック共重合体(3)は3次元網目構造を  
20 各々構成している。

更に、このブロック共重合体(3)は、請求項6に示すように、各末端ブロックがA(Bを下回る1,2-ビニル基含量を有するブタジエン重合体ブロック)であり、中間ブロックがB(Aを超える1,2-ビニル基含量を有する、共役ジエン重合体ブロック及び/又はビニル芳香族-共役ジエンランダム共重合体ブ  
25 ック)であるブロック共重合体を水素添加して得られ、A及びBの合計を100質量%とした場合に、Aが5~90質量%(より好ましくは10~80質量%)であり、Aの1,2-ビニル基含量は25モル%未満であり、Bの1,2-ビニル基含量は25モル%以上であり、ブロック共重合体(3)に水素添加前に含まれる全ての二重結合の少なくとも80%が飽和され、数平均分子量が5万~70

万であることが好ましい。

上記「ブロック共重合体（３）」は、両末端にＡ（以下、「Ａブロック」という）を備え、２つのＡブロックの間にＢ（以下、「Ｂブロック」という）を備える共重合体を水素添加することにより得られるブロック共重合体である。即ち、

ブロック共重合体（３）中のＡブロック及びＢブロックの合計を１００質量%とした場合の各ブロックの含有量は、Ａブロックが５～９０質量%（より好ましくは１０～８０質量%）であることが好ましい。Ａブロックが５質量%未満（Ｂブロックが９５質量%を超える）であると、マトリックスとなるＥＡＯ系共重合体（１）に対して相対的に十分な結晶性を呈し難く、３次元網目構造を形成し難くなる。９０質量%（Ｂブロックが１０質量%未満）を超えると、過度に硬度が上昇し好ましくない。

上記「Ａ」はブタジエンを主成分（Ａブロック全体の９０質量%以上、好ましくは９５質量%以上）とする１，３－ブタジエン重合体ブロックである。また、Ａブロックの１，２－ビニル基含量は２５モル%未満（より好ましくは２０モル%以下、更に好ましくは１５モル%以下）であることが好ましい。Ａブロックの１，２－ビニル基含量が２５モル%以上であると、水素添加後の結晶の融点の降下が著しく、機械的強度が低下し易い。このＡブロックの数平均分子量は２５０００～６３００００（より好ましくは１０００００～４８００００）であることが好ましい。ブロック共重合体（３）中においては、Ａブロックは水素添加されて、低密度ポリメチレンに類似の構造を示す。

上記「Ｂ」は、共役ジエン化合物を主成分（Ｂブロック全体の５０質量%以上、好ましくは６０質量%以上）とする共役ジエン重合体ブロックである。この共役ジエン化合物としては、１，３－ブタジエン、イソプレン、２，３－ジメチルー１，３－ブタジエン、１，３－ペンタジエン、２－メチルー１，３－ペンタジエン、１，３－ヘキサジエン、４，５－ジエチルー１，３－オクタジエン、３－ブチルー１，３－オクタジエン、クロロプレンなどが挙げられる。中でも、１，３－ブタジエン、イソプレン、１，３－ペンタジエンを使用することが好ましく、１，３－ブタジエンを使用することが特に好ましい。Ｂブロックはこれらの２種

以上から構成されていてもよい。また、Bブロックの1, 2-ビニル基含量は25モル%以上（好ましくは25～95モル%、更に好ましくは25～90モル%、とりわけ好ましくは25～85モル%、特に好ましくは25～75モル%、最も好ましくは25～55モル%）であることが好ましい。25モル%未満では樹脂状の性状となり柔軟性が低下し易い。更に、Bブロックに含有される1, 2-ビニル基含量はAブロックの1, 2-ビニル基含量を超える。1, 2-ビニル基含量がAブロックを下回ると、本発明の熱可塑性エラストマー組成物の柔軟性が低下し易い。このBブロックの数平均分子量は5000～665000（より好ましくは20000～540000）であることが好ましい。

- 5 更に、Bブロック中にビニル芳香族重合体ブロックを含有する場合、ビニル芳香族重合体ブロックの含有量は、Bブロック全体を100質量%とした場合に、35質量%以下（より好ましくは30質量%以下、更に好ましくは25質量%以下）であることが好ましい。ビニル芳香族重合体ブロックを含有させることによりガラス転移温度が上昇し、低温特性及び柔軟性が低下し易い。このBブロックは、水素添加によりゴム状のエチレン-ブテン-1共重合体ブロックあるいはビニル芳香族化合物-エチレン-ブテン-1共重合体と類似の構造を示す重合体ブロックとなる。
- 10
- 15

- また、水素添加後に得られるブロック共重合体（3）に含まれる二重結合は、水素添加前の全ての二重結合の少なくとも80%（より好ましくは90%、更に好ましくは95～100%）が飽和されていることが好ましい。80%未満では熱安定性及び耐久性が低下し易い。
- 20

- ブロック共重合体（3）の数平均分子量は50000～700000（より好ましくは100000～600000）であることが好ましい。50000未満では耐熱性、強度、流動性及び加工性が低下し易く、700000を超えると流動性、加工性及び柔軟性が低下し易い。本発明に使用されるブロック共重合体（3）は、例えば、特開平3-1289576号公報に開示される方法によって得ることができる。
- 25

尚、請求項5記載の発明のブロック共重合体（3）としては、複数のブロック共重合体（3）がカップリング剤残基を介して連結されて含有されてもよい。即



ち、 $[A-B-A-X]_n-(A-B-A)$ 〔但し、 $n$ は2～4の整数、 $X$ はカップリング剤残基を示す〕であってもよい。更に、カップリング剤残基が、Aブロック及びBブロックに対して分子量が十分に小さく、ブロック共重合体(3)の結晶性に影響しない範囲であれば $[A-B-X]_n-(B-A)$ 〔但し、 $n$ は2～4の整数、 $X$ はカップリング剤残基を示す〕であってもよい。即ち、相対的に小さなカップリング剤残基を略して記載した場合に、 $[A-B]_n-A$ であってもよい。カップリング剤としては、アジピン酸ジエチル、ジビニルベンゼン、テトラクロロケイ素、ブチルトリクロロケイ素、テトラクロロスズ、ブチルトリクロロスズ、ジメチルクロロケイ素、テトラクロロゲルマニウム、1, 2-ジブロムエタン、1, 4-クロロメチルベンゼン、ビス(トリクロロシリル)エタン、エポキシ化アマニ油、トリレンジイソシアネート、1, 2, 4-ベンゼントリイソシアネート等を使用することができる。

また、請求項7記載の発明におけるブロック共重合体(3)は、官能基で変性された変性水素添加ブロック重合体であってもよい。この官能基としては、カルボキシル基、酸無水物基、ヒドロキシル基、エポキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、イソシアネート基、スルホニル基およびスルホネート基の群から選ばれる少なくとも1種を使用することができる。変性方法は公知の方法を使用することができる。この変性水素添加ブロック重合体中の官能基の含有量は、水素添加ブロック重合体を構成する構成単位全体を100モル%とした場合に、0.01～100モル%（より好ましくは0.1～8モル%、更に好ましくは0.15～5モル%）であることが好ましい。官能基を導入するために使用できる好ましい単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、アリルグリシジルエーテル、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、メタクリル酸ジメチルアミノエチル等を挙げるができる。

請求項7記載の発明におけるEAO系共重合体(1)、結晶性ポリエチレン系樹脂(2)及びブロック共重合体(3)の各含有割合は、請求項8に示すように、これら3成分の合計を100質量%とした場合に、EAO系共重合体(1)は1

0～94質量%（より好ましくは20～94質量%、更に好ましくは25～94質量%、更に好ましくは40～90質量%、特に好ましくは50～94質量%）であり、結晶性ポリエチレン系樹脂（2）は5～80質量%（より好ましくは5～50質量%、更に好ましくは5～30質量%）であり、ブロック共重合体（3）は1～80質量%（より好ましくは2～50質量%、特に好ましくは3～30質量%）であることが好ましい。EAO系共重合体（1）の含有量が10質量%未満であると、十分な弾性回復力を有する熱可塑性エラストマー組成物が得られ難く、94質量%を超えると十分な成形加工性を有する熱可塑性エラストマー組成物が得られ難い。結晶性ポリエチレン系樹脂（2）の含有量が5質量%未満であると、十分な弾性回復力を有する熱可塑性エラストマー組成物が得られ難く、80質量%を超えると十分な弾性を有する熱可塑性エラストマー組成物が得られ難い。また、ブロック共重合体（3）の含有量が1質量%未満であると、十分な弾性回復力を有する熱可塑性エラストマー組成物が得られ難く、80質量%を超えると十分な成形加工性を有する熱可塑性エラストマー組成物が得られ難い。

また、これら3成分の合計を100質量%とした場合に、EAO系共重合体（1）は40～94質量%（より好ましくは50～94質量%）であり、結晶性ポリエチレン系樹脂（2）及びブロック共重合体（3）の合計が6～60質量%であり（より好ましくは6～50質量%）、且つ、結晶性ポリエチレン系樹脂（2）及びブロック共重合体（3）の合計を100質量%とした場合に、結晶性ポリエチレン系樹脂（2）が20～80質量%（より好ましくは30～70質量%）である場合に特に安定して3次元網目構造を得ることができる。

尚、本発明の熱可塑性エラストマー組成物には、結晶性 $\alpha$ -オレフィン系重合体を添加することができる。これにより得られる熱可塑性エラストマー組成物の表面をより平滑にすることができる。この結晶性 $\alpha$ -オレフィン共重合体としては、炭素数3以上の $\alpha$ -オレフィンを主成分とするものが好ましく、例えば、ポリプロピレン、ポリブテン-1、ポリ4-メチルペンテン-1、ポリヘキセン-1、プロピレン-エチレン共重合体、プロピレン-ブテン-1共重合体等を挙げることができる。これらは2種以上を混合して用いることができる。但し、この結晶性 $\alpha$ -オレフィン共重合体の混合割合は、EAO共重合体、結晶性ポリエ

チレン系樹脂（２）、ブロック共重合体（３）及び結晶性 $\alpha$ -オレフィン共重合体の合計量を１００質量％とした場合に、１０質量％以下、更に好ましくは５質量％未満（特に好ましくは４質量％以下）とすることが好ましい。１０質量％以下とすることにより特に安定した３次元網目構造を得ることができ、また、特に

５ 圧縮永久歪みの小さい組成物を得ることができる。

また、請求項９記載の発明のように、ＥＡＯ系共重合体（１）と、結晶性ポリエチレン系樹脂（２）及びブロック共重合体（３）の合計を１００質量部とした場合に、２００質量部以下（より好ましくは１００質量部以下、更に好ましくは５０質量部以下）の鉱物油系軟化剤を含有させることができる。鉱物油系軟化剤

１０ としては、ナフテン系、パラフィン系の鉱物油等を挙げることができる。鉱物油系軟化剤を含有させることにより、加工性及び柔軟性を向上させることができる。この添加方法及び添加する工程は限定されない。

本発明の熱可塑性エラストマー組成物の製造方法は、ＥＡＯ系共重合体（１）と、結晶性ポリエチレン系樹脂（２）と、を良好に分散することができれば特に

１５ 限定されない。例えば、密閉型混練り機（ロールミル、バンバリーミキサー、加圧ニーダー等）、一軸押出機、二軸押出機及び連続式混練り機等により、適宜の温度に加熱し、その後、適宜のせん断応力を与えながら混練りし、十分に均一に混合することにより得ることができる。混練温度は、少なくともブロック共重合体（３）が溶融する温度であることが好ましく、通常、１２０～２８０℃とすることが好ましい。溶融混練り時間は、溶融混練りする機械にもよるが１０秒～６

２０ ０分とすることが好ましい。

この熱可塑性エラストマー組成物には、用途に応じて機械的強度、柔軟性及び成形性を阻害しない程度の量の酸化防止剤、帯電防止剤、耐候剤、紫外線吸収剤、滑剤、ブロッキング防止剤、シール性改良剤、結晶核剤、難燃化剤、防菌剤、防

２５ かび剤、粘着付与剤、軟化剤、可塑剤、酸化チタン、カーボンブラック、乾式シリカ、湿式シリカ、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維、アラミド繊維、ガラスビーズ、アスベスト、マイカ、炭酸カルシウム、チタン酸カリウムウイスキー、タルク、硫酸バリウム、ガラスフレーク、フッ素樹脂等の充填剤或いはイソブチレン-イソプレン共重合体などのゴム質重合体、熱可塑性樹脂等を適宜配合するこ

とができる。

請求項 10 記載の発明の発泡体は、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体 (1) と、結晶性ポリエチレン系樹脂 (2) と、を含有し、該エチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体 (1) からなるマトリックス中において、該結晶性ポリエチレン系樹脂 (2) が 3 次元網目構造を構成している熱可塑性エラストマー組成物を主成分とすることを特徴とする。また、請求項 11 記載の発明の発泡体は、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体 (1) と、結晶性ポリエチレン系樹脂 (2) と、請求項 5 記載の発明における上記ブロック共重合体 (3) と、を主成分とし、該エチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体 (1) からなるマトリックス中において、該結晶性ポリエチレン系樹脂 (2) 及び請求項 5 記載の発明における上記ブロック共重合体 (3) が 3 次元網目構造を形成している熱可塑性エラストマー組成物を主成分とすることを特徴とする。請求項 10 及び 11 に記載の発明の発泡体は、化学架橋によらない 3 次元網目構造を有し、弾性回復性及び柔軟性に優れ、均一に発泡しており、独立気泡性が高く、発泡気泡の形状及び大きさが均一であり、表面外観に優れる。

請求項 12 記載の発明の発泡体の製造方法は、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体 (1) と、結晶性ポリエチレン系樹脂 (2) と、を含有し、該エチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体 (1) からなるマトリックス中において、該結晶性ポリエチレン系樹脂 (2) が 3 次元網目構造を構成している熱可塑性エラストマー組成物に、該熱可塑性エラストマー組成物 100 質量部に対して発泡剤 0.01 ~ 20 質量部を配合し、その後、発泡させることを特徴とする。また、請求項 13 記載の発明の発泡体の製造方法は、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体 (1) と、結晶性ポリエチレン系樹脂 (2) と、請求項 5 記載の発明における上記ブロック共重合体 (3) と、を主成分とし、該エチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体 (1) からなるマトリックス中において、該結晶性ポリエチレン系樹脂 (2) 及び請求項 5 記載の発明における上記ブロック共重合体 (3) が 3 次元網目構造を形成している熱可塑性エラストマー組成物に、該熱可塑性エラストマー組成物 100 質量部に対して発泡剤 0.01 ~ 20 質量部を配合し、その後、発泡させることを特徴とする。

上記「発泡剤」としては、熱分解型発泡剤、揮発型発泡剤及び中空粒子型発泡剤等を挙げることができる。この発泡剤は製造法により選択することができる。これら発泡剤は1種単独あるいは2種以上を混合して使用してもよい。

熱分解型発泡剤としては、N, N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン、  
5 N, N'-ジメチル-N, N'-ジニトロソテレフタルアミド等のニトロソ系発泡剤；アゾジカルボンアミド、アゾジカルボン酸バリウム等、バリウムアゾジカルボキシレートのアゾ系発泡剤；p, p'-オキシビスベンゼンスルホニルヒドラジド、4, 4'-オキシビス（ベンゼンスルホニルヒドラジド）、p-トルエンスルホニルルセミカルバジド等のスルホヒドラジド系発泡剤；トリヒドラジノト  
10 リアジン等のトリアジン系発泡剤；5-フェニルテトラゾール、アゾビステトラゾールジグアニジン、アゾビステトラゾールアミノグアニジン等のテトラゾール系発泡剤；炭酸水素ナトリウム等の無機系発泡剤が挙げられる。これらの発泡剤は2種以上を混合して用いてもよい。これら熱分解型発泡剤の添加量は、発泡剤の種類及び目標発泡倍率等により選択すればよいが、熱可塑性エラストマー組成  
15 物100質量部に対して0.1~100質量部とすることが好ましい。

更に、揮発型発泡剤としては、例えば、プロパン、ブタン及びペンタン等の脂肪族炭化水素類；シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン等の脂環式炭化水素類；クロロジフルオロメタン、ジフルオロメタン、トリフルオロメタン、トリクロロフルオロメタン、ジクロロメタン、ジクロロフルオロメタン、ジクロ  
20 ロジフルオロメタン、トリクロロフルオロメタン、クロロメタン、クロロエタン、ジクロロトリフルオロエタン、ジクロロフルオロエタン、クロロジフルオロエタン、ジクロロペンタフルオロエタン、ペンタフルオロエタン、トリフルオロエタン、ジクロロテトラフルオロエタン、トリクロロトリフルオロエタン、テトラクロロジフルオロエタン、クロロペンタフルオロエタン、パーフルオロシクロブタ  
25 ンなどのハロゲン化炭化水素類；二酸化炭素、窒素、空気等の無機ガス；水等を挙げることができる。これらの発泡剤は2種以上を混合して用いてもよい。これら揮発型発泡剤の添加量は発泡剤の種類および目標発泡倍率により選択すればよいが、熱可塑性エラストマー組成物100質量部に対して0.1~100質量部とすることが好ましい。

また、中空粒子型発泡剤とは、膨張剤を内包し、熱可塑性樹脂を外殻成分とする熱可塑性樹脂熱膨張性微小球である。この中空粒子型発泡剤を構成する膨張剤としては、上記揮発型発泡剤と同様なものを挙げるができる。熱膨張性微小球に占める膨張剤の割合は5～30質量部が好ましい。一方、熱可塑性樹脂としては、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリレート、ハロゲン化ビニル、ハロゲン化ビニリデン、スチレン系モノマー、酢酸ビニル、ブタジエン、クロロプレン、ビニルピリジン等からなるホモポリマー又はコポリマー等の熱可塑性樹脂を挙げるができる。この熱可塑性樹脂は、ジビニルベンゼン、エチレングリコール(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、トリアクリルホルマール、トリアリルイソシアヌレート等の架橋剤で架橋又は架橋可能にされてもよい。この中空粒子型発泡剤(未膨張の微小球状態)の質量平均粒子径は、通常は1～100 $\mu$ mであることが好ましい。

これらの発泡剤(熱分解型発泡剤、揮発型発泡剤及び中空粒子型発泡剤)においては生成される気泡径を調整するために、必要に応じて重炭酸ソーダ、クエン酸又はタルクなどの発泡核剤を併用してもよい。この発泡核剤は、通常、熱可塑性エラストマー組成物100質量部に対して、0.01～1質量部とすることが好ましい。

また、発泡剤の添加方法及び発泡体の成形方法等は特に限定されない。例えば、  
(1) 熱可塑性エラストマー組成物と発泡剤を溶融押出機内で溶融混練りした後、押し出して得ることができる。また、(2) 熱可塑性エラストマー組成物にドライブレンドにより発泡剤を添加して、溶融押出機により押し出して得ることができる。更に、(3) 溶融押出機中において溶融状態の熱可塑性エラストマー組成物に発泡剤を圧入した後、押し出して得ることができる。また、(4) 熱可塑性エラストマー組成物と発泡剤とを溶融押出機内で溶融混練りした後、射出成形して得ることができる。更に、(5) 熱可塑性エラストマー組成物に発泡剤を添加した後、射出成形して得ることができる。また、(6) 熱可塑性エラストマー組成物と発泡剤を溶融押出機で溶融混練りした後、プレス用金型に入れ、加熱プレ

ス成形して得ることができる。更に、〈7〉熱可塑性エラストマー組成物と発泡剤とをバッチ式混練機で熔融混練りした後、カレンダー成形した後加熱して得ることができる。

## 5 図面の簡単な説明

第1図は、実施例1の熱可塑性エラストマー組成物の射出成形体の断面を2000倍に拡大した写真を示す図である。

第2図は、実験例1の熱可塑性エラストマー組成物の応力-歪み曲線である。

第3図は、実験例1の発泡体の断面を100倍に拡大した写真を示す図である。

10

## 発明の実施するための最良の形態

以下、本発明を実施例及び比較例によりさらに詳しく説明する。但し、これらに限定されるものではない。

### [1] 熱可塑性エラストマー組成物の調製

15 表1に示す原料を、表1に示す割合で混合し、10リットル加圧型ニーダー（株式会社森山製作所製）にて、設定温度150℃、練り時間15分、回転数（前）32回/分、（後）28回/分で熔融混練りを行った。得られた熔融状態の組成物を、フィーダルーダー（株式会社森山製作所製）にてペレット化することで目的とする熱可塑性エラストマー組成物を得た。その後、得られた熱可塑性  
20 性エラストマー組成物を、射出成形機（東芝機械株式会社製、型式「IS-90B」）により厚さ2mm、長さ120mm、幅120mmのシート状に成形した。尚、比較例7のみは有機過酸化物及び架橋助剤を除く表1に示す原料を上記におけると同様に混練し、ペレット化した。その後、得られたペレット状物に有機過酸化物及び架橋助剤を配合し、ヘンシェルミキサーにて30秒混合した。その後、  
25 二軸押出機（株式会社池貝社製、型式「PCM-45」、同方向完全噛み合い型スクリューであり、スクリューフライト部の長さLとスクリュー直径Dとの比である $L/D$ が33.5である）を用いて、230℃で2分間滞留する条件にて動的熱処理を施しながら押し出して、ペレット状の熱可塑性エラストマー組成物を得た。その後、上記と同様にシート状に成形した。

表 1

表 1

| 組成物番号 |                  | 実験例           |     |      |      |     |     |     |     |     |     | 比較例 |     |    |     |  |  |  |
|-------|------------------|---------------|-----|------|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----|-----|--|--|--|
|       |                  | 1             | 2   | 3    | 4    | 5   | 1   | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   |    |     |  |  |  |
| 組成    | EO系共重合体 (1)      | 68            | 68  | 58   | 50   | 68  | 70  | 70  | 50  | 58  | 85  | 80  | 80  |    |     |  |  |  |
|       | 結晶性ポリエチレン系樹脂 (2) | 10            | 15  | 10   | 30   | 12  | —   | 30  | —   | 10  | —   | —   | —   |    |     |  |  |  |
|       | ブロック共重合体 (3)     | 17            | 17  | 17   | 20   | 17  | —   | —   | 20  | 17  | —   | 20  | —   |    |     |  |  |  |
|       | その他              | BC5CW         | 5   | —    | 5    | —   | 3   | 30  | —   | 30  | 15  | 5   | —   | 20 |     |  |  |  |
|       |                  | 老化防止剤         | 0.2 |      |      |     |     |     |     |     |     |     | 0.2 |    |     |  |  |  |
| 組成    | 軟化剤              | —             | —   | 10   | —    | —   | —   | —   | —   | 10  | —   | —   | —   |    |     |  |  |  |
|       | 有機過酸化物           | —             |     |      |      |     |     |     |     |     |     | —   |     |    | 0.4 |  |  |  |
|       | 架橋助剤             | —             |     |      |      |     |     |     |     |     |     | —   |     |    | 1.2 |  |  |  |
|       |                  | MFR (g/10min) | 7   | 5.2  | 14   | 3.2 | 4   | 50  | 2.5 | 3.5 | 44  | 23  | 45  | 20 |     |  |  |  |
| 物性    | JIS-A硬さ          | 62            | 56  | 59   | 73   | 58  | 85  | 72  | 84  | 58  | 55  | 47  | 71  |    |     |  |  |  |
|       | 100%モジュラス (MPa)  | 2             | 1.6 | 1.4  | 2.2  | 1.8 | 3.2 | 2   | 3.6 | 1.5 | 1.4 | 1   | 2.6 |    |     |  |  |  |
|       | 300%モジュラス (MPa)  | 3.1           | 2.4 | 2.2  | 12.9 | 2.7 | 4.5 | 2.8 | 5   | 2.1 | 2.3 | 1.5 | 4.5 |    |     |  |  |  |
|       | 破断強さ (MPa)       | 5.7           | 5.3 | 6    | 16   | 5.5 | 6.6 | 11  | 11  | 5   | 7   | 11  | 8.3 |    |     |  |  |  |
|       | 破断伸び (%)         | 930           | 900 | 1000 | 890  | 920 | 770 | 950 | 800 | 980 | 870 | 940 | 640 |    |     |  |  |  |
|       | 圧縮永久歪み (%)       | 41            | 33  | 37   | 38   | 35  | 86  | 50  | 62  | 65  | 67  | 66  | 37  |    |     |  |  |  |
|       | 3次元網目構造の有無       | 有る            |     |      |      |     |     |     |     |     |     | 無い  |     |    |     |  |  |  |

熱可塑性エラストマ組成物



尚、表1に示す各原料は以下のものである。

①EAO系共重合体(1)

エチレン-プロピレン-5-エチリデンノルボルネン共重合ゴム(JSR株式会社製、品名「EP98A」、エチレン含有量79モル%、プロピレン含有量21モル%、ヨウ素化15、パラフィン系オイル75phr油展)

②結晶性ポリエチレン系樹脂(2) ;

線状低密度ポリエチレン(LLDPE)(日本ポリケム株式会社製、品名「UF423」)

③ブロック共重合体(3) ;

水素添加ジエン系共重合体(JSR株式会社製、品名「ダイナロンDR6200P」)

④BC5CW ;

結晶性 $\alpha$ -オレフィン共重合体として、プロピレン-エチレンブロックポリマー(日本ポリケム株式会社製、品名「BC5CW」)

⑤老化防止剤 ;

ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕(日本チバガイギー株式会社製、品名「イルガノックス1010」)

⑥軟化剤

鉱物油系軟化剤(パラフィン系)(出光興産株式会社製、品名「PW380」)

⑦有機過酸化物

2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン(日本油脂株式会社製、品名「パーヘキサ25B」)

⑦架橋助剤

ジビニルベンゼン、純度55%(三共化成株式会社)

[2] シート状の熱可塑性エラストマー組成物の評価

a) 3次元網目構造の有無の確認

得られたシート状の熱可塑性エラストマー組成物を、ミクロトームを用いて厚み方向の薄膜片を作製し、次いで、 $\text{RuO}_4$ 等により染色した後、透過型電子顕微鏡により2000倍の写真を撮影し、この写真から3次元網目構造の形成の有無を確かめた。

5      b) 機械的強度及び流動性の評価

得られたシート状の熱可塑性エラストマー組成物を、ダンベルカッターにより所定の形状に打ち抜いた試験片を使用し、JIS-A硬さ、破断引張強さ、破断伸びを測定した。また、圧縮永久歪みについては直径28.7mmに打ち抜いた試験片を6枚重ねて測定に供した。更に、流動性をメルトフローレート（以下、単に「MFR」という）を測定した。得られた結果を表1に併記する。

尚、各測定値は、以下の方法により測定した。

JIS-A硬さ；JIS K 6301に準ずる方法。

破断引張強さ；JIS K 6301に準ずる方法。

破断伸び；JIS K 6301に準ずる方法。

15      圧縮永久歪み；JIS K 6301に準ずる方法。

流動性；MFR、温度230℃、荷重10kgで測定する方法。

表1の結果より、本発明品である実施例1～5ではいずれも、比較例1～6に比べて圧縮永久歪みが小さく、優れた弾性回復性を備える組成物が得られている。

尚、実施例1、2及び5を比べると、結晶性を有する $\alpha$ -オレフィン系共重合体

20      (BC5CW)の含有量が少ない方が、圧縮永久歪みは小さい、即ち弾性回復力は優れた組成物が得られることが分かる。また、表1の実施例1～5ではいずれにおいても図1に示すような電子顕微鏡写真で3次元網目構造が確認された。更に、図2に示すように実施例1の熱可塑性エラストマー組成物について測定した応力-歪み曲線ではS字状カーブが確認された。このS字状カーブは実施例2～  
25      5においても確認された。尚、比較例7は化学架橋を有する組成物である。

[3] 発泡体の形成

[1] で得られた各熱可塑性エラストマー組成物に、表2に示す発泡剤を表2に示す割合で混合し、表2に示す方法により発泡させて発泡体を得た。

尚、表2に示した発泡剤は以下に示すものである。

AC#3；熱分解型発泡剤、（永和化成工業株式会社製、品名「ビニホールAC#3」、熱分解温度208℃）

5 EE206；熱分解型発泡剤、（永和化成工業株式会社製、品名「ポリスレンEE206」、熱分解温度200℃）

092；中空粒子型発泡剤、（エクспанセル社製、品名「EXPANCEL-092（DU）-120」、最大熱膨張温度180℃）

更に、表2に示す方法は各々以下に示す方法である。

方法A；

10 熱可塑性エラストマー組成物100質量部に対して湿潤剤1質量部、及び発泡剤を添加して攪拌混合し、マスターバッチを得る。このマスターバッチを直径40mm単軸押出機（田辺プラスチック機械株式会社製、 $L/D=28$ 、幅20mm、高さ1.5mmの口金T-ダイ、発泡温度220℃、回転数20 rpm、フルフライトスクリー）に入れて押出発泡させて発泡体を得た。

15 方法B；

方法Aと同様にマスターバッチを得、これを射出成型機（東芝機械株式会社製、型式「IS-90B」、平板金型＝長さ100mm、幅100mm、高さ3.5～6.5mm、発泡温度220℃）に入れて射出成形発泡にて発泡体を得た。

方法C；

20 熱可塑性エラストマー組成物100質量部に、160℃に設定した電熱ロール（関西ロール株式会社製）を用いて発泡剤を添加して発泡剤を含有する熱可塑性エラストマー組成物をシート状に成形した。このシートを10cm四方、厚さ0.5cmの金型に入れて、220℃の電熱プレス成形機で10分加熱加圧して金型発泡を行い発泡体を得た。

25

表 2

2 表

|                  |                 | 実 施 例 |     |     |     |     |     |     |     |  |  | 比較例 |   |   |
|------------------|-----------------|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|--|--|-----|---|---|
|                  |                 | 6     | 7   | 8   | 9   | 10  | 11  | 12  | 13  |  |  | 8   |   |   |
| 熱可塑性<br>エラストマ組成物 | 表1における<br>組成物番号 | 1     | 1   | 2   | 3   | 4   | 1   | 1   | 1   |  |  | 7   |   |   |
|                  | 量比              | 100   |     |     |     |     |     |     |     |  |  | 100 |   |   |
|                  | 発泡剤             | AC#3  | 0.5 | —   |     |     |     |     |     |  |  |     |   | — |
|                  |                 | EE206 | —   | 2   | 2   | 2   | 2   | —   |     |  |  |     | 2 |   |
|                  |                 | 092   |     |     |     |     |     |     |     |  |  | 3   |   |   |
| 発 泡 方 法          |                 | A     |     |     |     |     |     |     |     |  |  | A   |   |   |
| 発 泡 倍 率          |                 | 1.7   | 1.7 | 1.8 | 1.6 | 2.0 | 1.6 | 1.8 | 2.0 |  |  | 1.1 |   |   |
| 発 泡 体 表 面        |                 | 平滑    |     |     |     |     |     |     |     |  |  | 荒れ  |   |   |
| 発泡セル状態           |                 | 均一    |     |     |     |     |     |     |     |  |  | 不均一 |   |   |

## 〔４〕発泡体の評価

〔３〕で得られた発泡体の、発泡倍率及び発泡セルの状態、発泡体の表面状態を各々評価した。この結果を表２に併記する。尚、発泡倍率は発泡前の比重と発泡後の比重を各々測定し、「発泡倍率＝発泡前比重／発泡後比重」により算出した。また、発泡セルは透過型電子顕微鏡により、１００倍の写真を撮影し、この写真より目視にて評価した。また、発泡体の表面状態も目視にて評価した。尚、実施例１の電子顕微鏡写真を図３に示した。

図３の電子顕微鏡写真より、本発明の発泡体は、発泡気泡が均一な大きさ及び形状であることが分かる。また、発泡体全体にわたって均一に発泡していることが分かる。また、高い倍率で発泡していることも分かる。また、表２の結果より、表面外観に優れていることが分かる。これに対して、比較例８の発泡体は比較例７の組成物を用いた発泡体であるが、発泡倍率が低く、発泡セルが不均一で表面外観に劣る（荒れている）ことが分かる。

## 産業上の利用可能性

本発明によると、化学架橋によらない３次元網目構造を形成することにより優れた弾性回復性を有し、溶融時にはこの３次元網目構造が解消され優れた加工性を有する熱可塑性エラストマー組成物を得ることができる。また、本発明によると、独立気泡性が高く、発泡気泡の形状及び大きさが均一であり、弾性回復性、柔軟性及び表面外観に優れた発泡体を得ることができる。更に、本発明の発泡体の製造方法によると、上記のような発泡体を安定して得ることができる。

## 請 求 の 範 囲

1. エチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体(1)と、結晶性ポリエチレン系樹脂(2)と、を含有し、該エチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体(1)からなるマトリックス中において、該結晶性ポリエチレン系樹脂(2)が3次元網目構造を構成していることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物。

2. 上記エチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体(1)は、非共役ジエンを含む三元共重合体である請求項1記載の熱可塑性エラストマー組成物。

3. 上記三元共重合体のヨウ素価は40以下である請求項2記載の熱可塑性エラストマー組成物。

4. 上記結晶性ポリエチレン系樹脂(2)を沸騰n-ヘキサンに溶解させた場合の不溶分が10質量%以上である請求項1乃至3のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

5. エチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体(1)と、結晶性ポリエチレン系樹脂(2)と、下記ブロック共重合体(3)と、を主成分とし、該エチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体(1)からなるマトリックス中において、該結晶性ポリエチレン系樹脂(2)及びブロック共重合体(3)が3次元網目構造を形成していることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物。

ブロック共重合体(3)：結晶性エチレン系重合体ブロックと、上記結晶性ポリエチレン系樹脂(2)に対するよりも上記エチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体(1)に対する相溶性が高いブロックとを備えるブロック共重合体

6. 上記ブロック共重合体(3)は、上記結晶性エチレン系重合体ブロックを、両末端に備える請求項5記載の熱可塑性エラストマー組成物。

7. 上記ブロック共重合体(3)は、両末端ブロックが下記Aであり、中間ブロックが下記Bであるブロック共重合体を水素添加して得られ、該A及び該Bの合計を100質量%とした場合に、該Aが5～90質量%、該Bが10～95質量%であり、該Aの1, 2-ビニル基含量は25モル%未満であり、該Bの1, 2-ビニル基含量は25モル%以上であり、該ブロック共重合体(3)に水素添加前に含まれる全ての二重結合の少なくとも80%が飽和され、数平均分子量が

5万～70万である請求項5又は6記載の熱可塑性エラストマー組成物。

A；下記Bを下回る1，2-ビニル基含量を有するブタジエン重合体ブロック

B；上記Aを超える1，2-ビニル基含量を有する、共役ジエン重合体ブロック及び／又はビニル芳香族-共役ジエンランダム共重合体ブロック

5 8. 上記エチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体(1)、上記結晶性ポリエチレン系樹脂(2)及び上記ブロック共重合体(3)の合計を100質量%とした場合に、該エチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体(1)は10～94質量%であり、該結晶性ポリエチレン系樹脂(2)は5～80質量%であり、該ブロック共重合体(3)は1～80質量%である請求項7記載の熱可塑性エラストマー組成物。

10 9. 上記エチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体(1)と、上記結晶性ポリエチレン系樹脂(2)及び上記ブロック共重合体(3)との合計を100質量部とした場合に、200質量部以下の鉱物油系軟化剤を含有する請求項7記載の熱可塑性エラストマー組成物。

15 10. エチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体(1)と、結晶性ポリエチレン系樹脂(2)と、を含有し、該エチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体(1)からなるマトリックス中において、該結晶性ポリエチレン系樹脂(2)が3次元網目構造を構成している熱可塑性エラストマー組成物を主成分とすることを特徴とする発泡体。

20 11. エチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体(1)と、結晶性ポリエチレン系樹脂(2)と、下記ブロック共重合体(3)と、を主成分とし、該エチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体(1)からなるマトリックス中において、該結晶性ポリエチレン系樹脂(2)及びブロック共重合体(3)が3次元網目構造を形成している熱可塑性エラストマー組成物を主成分とすることを特徴とする発泡体。

25 ブロック共重合体(3)；結晶性エチレン系重合体ブロックと、上記結晶性ポリエチレン系樹脂(2)に対するよりも上記エチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体(1)に対する相溶性が高いブロックとを備えるブロック共重合体

12. エチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体(1)と、結晶性ポリエチレン系樹脂(2)と、を含有し、該エチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体(1)からなるマトリックス中において、該結晶性ポリエチレン系樹脂(2)が3次元網目構造

を構成している熱可塑性エラストマー組成物に、該熱可塑性エラストマー組成物 100 質量部に対して発泡剤 0.01～20 質量部を配合し、その後、発泡させることを特徴とする発泡体の製造方法。

13. エチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体 (1) と、結晶性ポリエチレン系樹脂 (2) と、下記ブロック共重合体 (3) と、を主成分とし、該エチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体 (1) からなるマトリックス中において、該結晶性ポリエチレン系樹脂 (2) 及びブロック共重合体 (3) が 3 次元網目構造を形成している熱可塑性エラストマー組成物に、該熱可塑性エラストマー組成物 100 質量部に対して発泡剤 0.01～20 質量部を配合し、その後、発泡させることを特徴とする発泡体の製造方法。

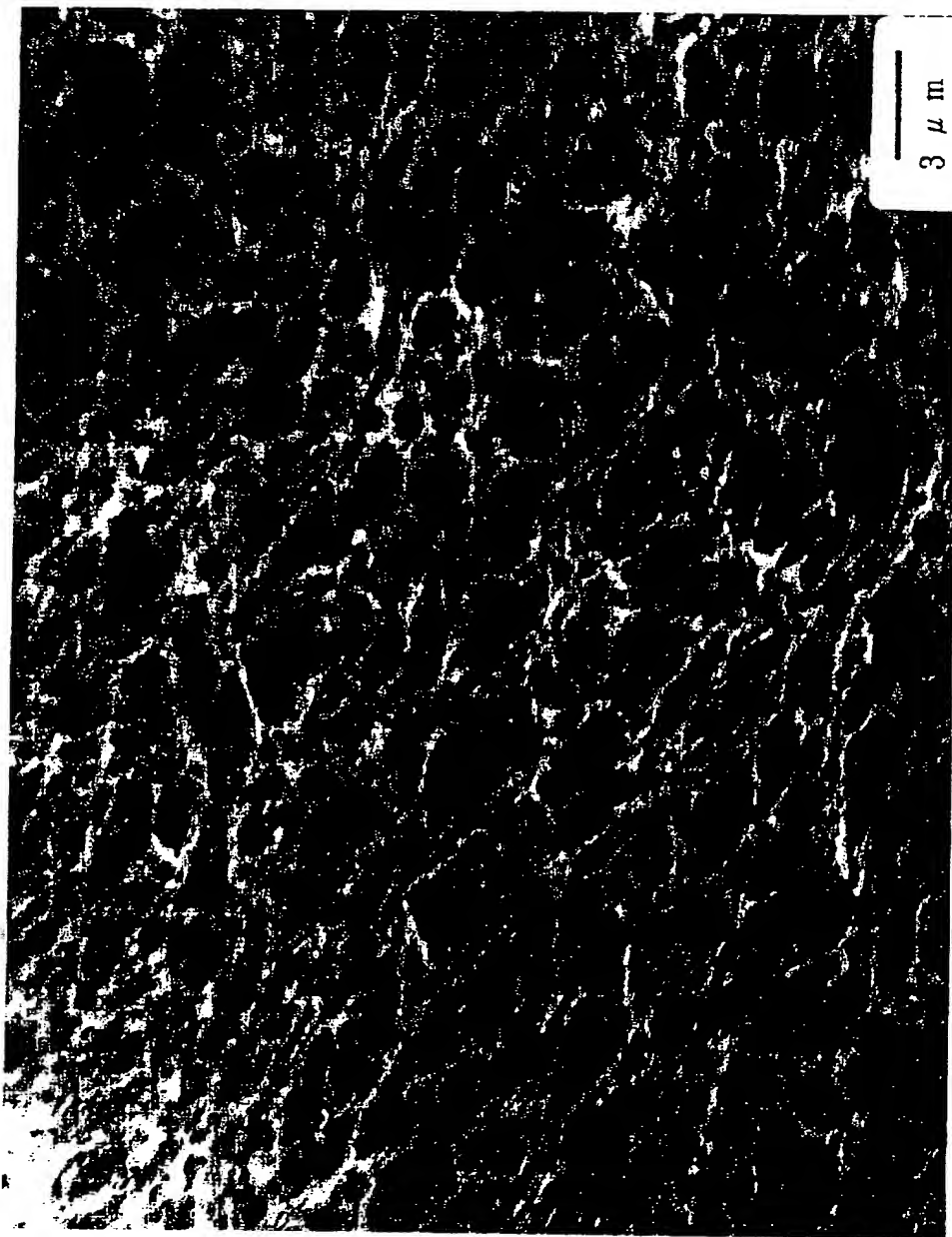
ブロック共重合体 (3) ; 結晶性エチレン系重合体ブロックと、上記結晶性ポリエチレン系樹脂 (2) に対するよりも上記エチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体 (1) に対する相溶性が高いブロックとを備えるブロック共重合体

THIS PAGE BLANK (USPTO)



1 / 3

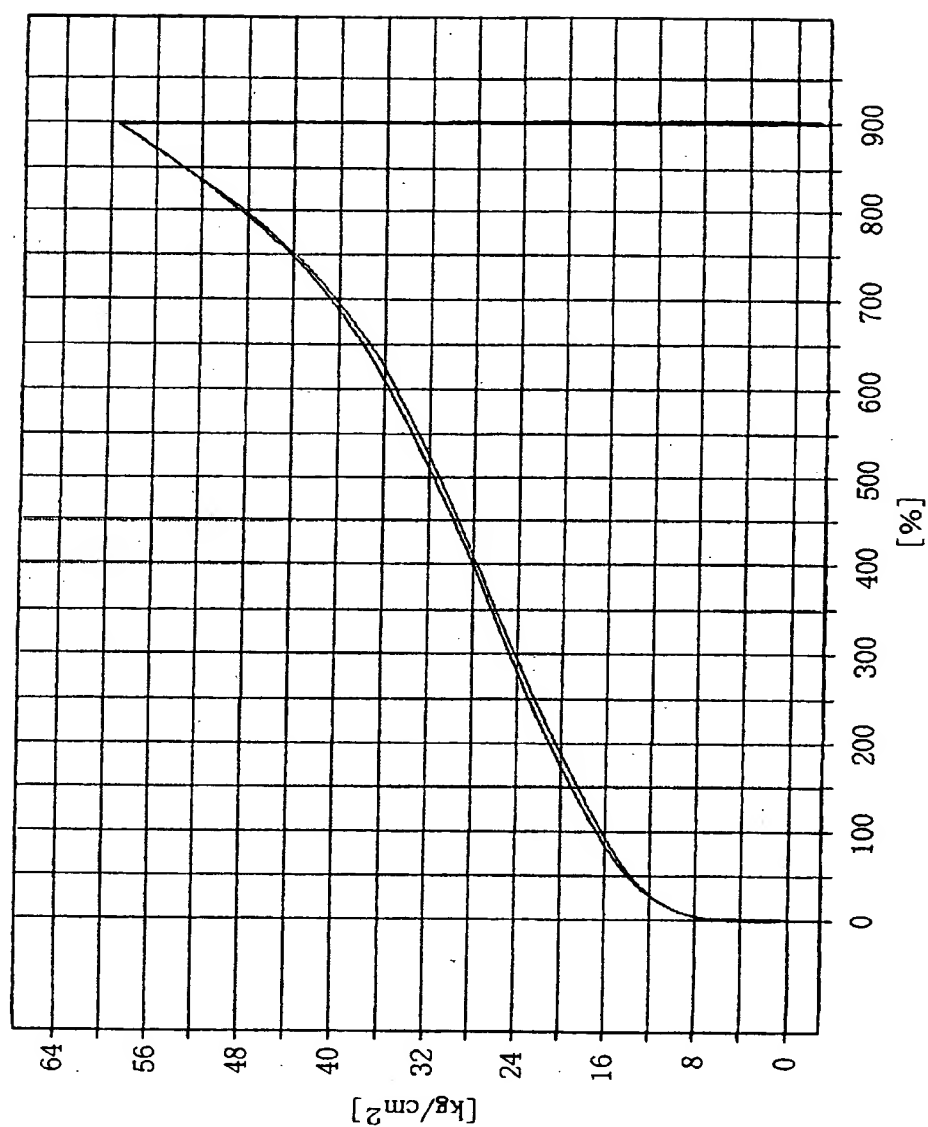
第 1 図



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

2 / 3

第 2 図



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

3 / 3

第 3 図



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/01566

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C08L23/16, C08L53/00, C08J9/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C08L23/16, C08L53/00, C08J9/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A         | JP, 2000-44711, A (Toyoda Gosei Co., Ltd.),<br>15 February, 2000 (15.02.00),<br>entire description (Family: none)  | 1-13                  |
| A         | EP, 875526, A2 (Advanced Elastomer Systems, L.P.),<br>04 November, 1998 (04.11.98),<br>entire description<br>& AU, 6806798, A & CA, 2232851, A<br>& JP, 10-306177, A & CN, 1199063, A<br>& US, 5939464, A1 | 1-13                  |
| A         | JP, 2-43771, B2 (Uniroyal Inc.),<br>01 October, 1990 (01.10.90),<br>entire description<br>& EP, 40934, A1 & JP, 57-16035, A<br>& BR, 8102962, A & CA, 1136350, A   | 1-13                  |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

|   |  |
|---|--|
| * Special categories of cited documents:  | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone   |
| "E" earlier document but published on or after the international filing date  | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "&" document member of the same patent family  |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  |  |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed  |  |

Date of the actual completion of the international search  
28 May, 2001 (28.05.01)

Date of mailing of the international search report  
05 June, 2001 (05.06.01)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



PCT COOPERATION TREATY

09/926426

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

**NOTIFICATION CONCERNING  
SUBMISSION OR TRANSMITTAL  
OF PRIORITY DOCUMENT**

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

KOJIMA, Seiji  
ATSUTA DAIDOSEIMEI-Bldg. 2F  
7-26, Jingu 3-chome, Atsuta-ku,  
Nagoya-shi  
Aichi 456-0031  
JAPON

|  |  |
|--|--|
| Date of mailing (day/month/year)<br>31 August 2001 (31.08.01)        |  |
| Applicant's or agent's file reference<br>FP0170PC-JS                 | <b>IMPORTANT NOTIFICATION</b>  |
| International application No.<br>PCT/JP01/01566                      | International filing date (day/month/year)<br>01 March 2001 (01.03.01) |
| International publication date (day/month/year)<br>Not yet published | Priority date (day/month/year)<br>01 March 2000 (01.03.00)             |
| Applicant<br>JSR CORPORATION et al                                   |  |

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk(\*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

| <u>Priority date</u>    | <u>Priority application No.</u> | <u>Country or regional Office<br/>or PCT receiving Office</u> | <u>Date of receipt<br/>of priority document</u> |
|-------------------------|---------------------------------|---|---|
| 01 Marc 2000 (01.03.00) | 2000-56554                      | JP  | 03 Augu 2001 (03.08.01)                         |

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Tessadel PAMPLIEGA *Tdp*

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Telephone No. (41-22) 338.83.38

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**PCT**

From the INTERNATIONAL BUREAU

**NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE  
COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL  
APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES**

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

To:  
KOJIMA, Seiji  
ATSUTA DAIDOSEIMEI-Bldg. 2F  
7-26, Jingu 3-chome, Atsuta-ku,  
Nagoya-shi  
Aichi 456-0031  
JAPON

|  |  |  |
|--|--|--|
| Date of mailing (day/month/year)<br>06 September 2001 (06.09.01) |  |  |
| Applicant's or agent's file reference<br>FP0170PC-JS             |  | <b>IMPORTANT NOTICE</b>                                    |
| International application No.<br>PCT/JP01/01566                  | International filing date (day/month/year)<br>01 March 2001 (01.03.01) | Priority date (day/month/year)<br>01 March 2000 (01.03.00) |
| Applicant<br>JSR CORPORATION et al                               |  |  |

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:  
**KP, KR, US**

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:  
**AE, AG, AL, AM, AP, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EA, EE, EP, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OA, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN,**

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 07 September 2001 (07.09.01) under No. WO 01/64784

**REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)**

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

**REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))**

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

|   |  |
|---|--|
| <p style="text-align: center;">The International Bureau of WIPO<br/>34, chemin des Colombettes<br/>1211 Geneva 20, Switzerland</p> <p>Facsimile No. (41-22) 740.14.35</p> | <p style="text-align: center;">Authorized officer<br/><br/>J. Zahra</p> <p>Telephone No. (41-22) 338.83.38</p> |
|---|--|

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## 国際調査報告

(法 8 条、法施行規則第40、41条)  
(P C T 1 8 条、P C T 規則43、44)

|                                       |  |                            |  |
|---------------------------------------|--|----------------------------|--|
| 出願人又は代理人<br>の書類記号<br>FP0170PC-JS      | 今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(P C T / I S A / 2 2 0 )<br>及び下記 5 を参照すること。 |                            |  |
| 国際出願番号<br>P C T / J P 0 1 / 0 1 5 6 6 | 国際出願日<br>(日.月.年)<br>01.03.01   | 優先日<br>(日.月.年)<br>01.03.00 |  |
| 出願人 (氏名又は名称)<br>ジェイエスアール株式会社          |  |                            |  |

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条 (P C T 1 8 条) の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

## 1. 国際調査報告の基礎

- a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。  
☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。
- b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。  
☐ この国際出願に含まれる書面による配列表  
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表  
☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。  
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない (第 I 欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している (第 II 欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。  
☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。  
☐ 第 III 欄に示されているように、法施行規則第47条 (P C T 規則38.2(b)) の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から 1 カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、  
 第 3 図とする。 ☒ 出願人が示したとおりである。 ☐ なし  
☐ 出願人は図を示さなかった。  
☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08L23/16, C08L53/00, C08J9/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08L23/16, C08L53/00, C08J9/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示  | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| A               | JP, 2000-44711, A (豊田合成株式会社) 15. 2月. 2000 (15. 02. 00),<br>全明細書 (ファミリーなし)  | 1-13             |
| A               | EP, 875526, A2 (Advanced Elastomer Systems, L. P.) 04. 11月. 1998<br>(04. 11. 98) 全明細書<br>& AU, 6806798, A<br>& CA, 2232851, A<br>& JP, 10-306177, A<br>& CN, 1199063, A<br>& US, 5939464, A1 | 1-13             |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28. 05. 01

国際調査報告の発送日

05. 06. 01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

三谷 祥子

印

4 J

9 3 6 2

電話番号 03-3581-1101 内線 6832

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



| C (続き) . 関連すると認められる文献 |   |                  |
|-----------------------|---|------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示   | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
| A                     | JP, 2-43771, B2 (ユニロイヤル・インコーポレーテッド) 1. 10月. 1990<br>(01. 10. 90) 全明細書<br>& EP, 40934, A1<br>& JP, 57-16035, A<br>& BR, 8102962, A<br>& CA, 1136350, A | 1-13             |

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**